

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 4016071 A1

⑯ Aktenzeichen: P 40 16 071.8
⑯ Anmeldetag: 18. 5. 90
⑯ Offenlegungstag: 29. 11. 90

⑯ Int. Cl. 5:
C 07 C 335/08
C 07 C 335/10
C 07 C 335/16
C 07 C 331/20
C 07 C 267/00
B 01 F 17/18

DE 4016071 A1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
22.05.89 FR 89 06639

⑯ Anmelder:
Atochem, Puteaux, FR

⑯ Vertreter:
Eggert, H., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑯ Erfinder:
Bollens, Eric, Nizza/Nice, FR; Szonyi, François,
Monaco, MC; Cambon, Aimé, Nizza/Nice, FR

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Stickstoffhaltige Polyfluoralkylverbindungen, ihre Herstellungsverfahren und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft stickstoffhaltige Polyfluoralkylverbindungen der allgemeinen Formel:

$R_F - (CH_2)_2 - X$
in der X eine Isothiocyanat-(-N-C=S), Carbodiimid-(-N=C=N(CH₂)₂-R'F) oder Thioharnstoff (-NH-CS-A)-Gruppe bedeutet, A bezeichnet eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe und die Symbole R_F und R'F bedeuten jeweils einen Perfluoralkylrest.
Diese, ausgehend von den entsprechenden Aziden R_F(CH₂)₂N₃ oder Aminen R_F(CH₂)₂NH₂ hergestellten Verbindungen sind als oberflächenaktive Mittel oder als Vorstufen solcher Mittel verwendbar.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Polyfluorverbindungen und hat insbesondere stickstoffhaltige Polyfluoralkylverbindungen, die speziell als oberflächenaktive Mittel oder als Vorstufen solcher Mittel verwendbar sind, zum Gegenstand.

Bekannt sind bereits zahlreiche fluorierte oberflächenaktive Mittel und insbesondere quartäre Ammoniumsalze, in denen ein perfluorierter Rest an eine quartäre Ammoniumgruppe beispielsweise Trialkylammonium oder Pyridinium über eine Brücke gebunden ist, deren Charakter wesentlich die Anwendungseigenschaften beeinflusst. Diese Brücke kann sehr einfach, z. B. CH_2 oder C_2H_4 (US-PS 27 27 923 und FR-PS 15 88 482) oder komplexer sein, z. B. $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ (FR-PS 20 84 888) oder $-\text{C}_2\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ (EP-B-2 56 980).

Die Erfindung hat eine neue Familie von Polyfluorverbindungen zum Gegenstand, die durch die allgemeine Formel:

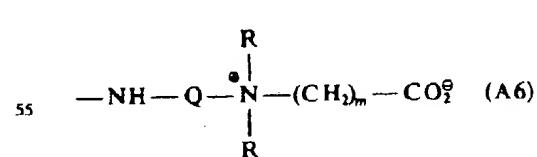
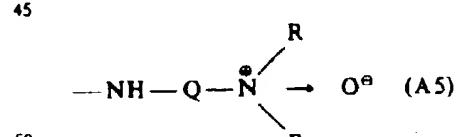
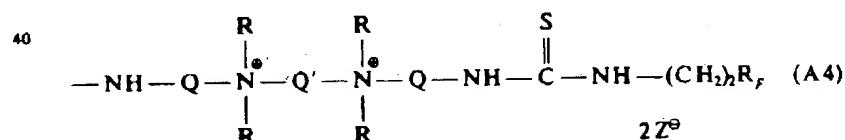
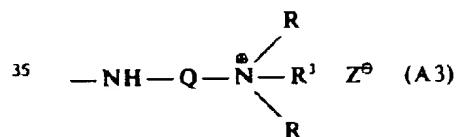
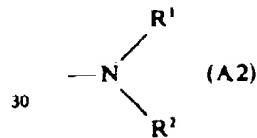
15 $\text{RF} - (\text{CH}_2)_2 - \text{X}$

wiedergegeben werden kann, worin X eine Isothiocyanat- $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, eine Carbodiimid- $-\text{N}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2$ RF' oder eine Thioharnstoffgruppe $-\text{NH}-\text{CS}-\text{A}$ bedeutet, A eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe ist, RF und RF' identisch oder verschieden sind und jeweils einen geradkettigen oder verzweigten, 2 bis 16

20 Kohlenstoffatome enthaltenden Perfluoralkylrest bedeuten.

Wenn das Symbol X eine Thioharnstoff ($-\text{NH}-\text{CS}-\text{A}$)-Gruppe bedeutet, wird die Gruppe A vorteilhaft aus den Gruppen (A1) bis (A6) der folgenden Formeln ausgewählt:

25 $-\text{NH}_2$ (A1)



worin

60 m gleich 1 oder 2 ist,

Q und Q' identisch oder verschieden sind und jeweils eine Alkylenbrücke mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R einen geradkettigen, unsubstituierten, 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest bedeutet,

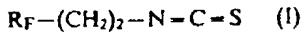
R' einen Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt ist, 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls substituiert ist, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest, einen Allyl-, Methallyl- oder Propargylrest, eine $-(\text{CH}_2)_2\text{RF}'$ oder eine $-\text{QNR}_2$ -Gruppe bedeutet,

R² ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, wie für R' definiert, oder unter der Bedingung, daß R' ein Alkyl- oder Allylrest ist, einen Allylrest bedeutet,

R^3 einen Alkyl- oder Aralkylrest, wie er für R^1 definiert ist, einen Allyl-, Methallyl- oder Propargylrest oder eine $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{R}'$ -Gruppe bedeutet und Z^0 ein einwertiges Anion oder sein Äquivalent ist.

Als gegebenenfalls in den Alkyl-, Aryl- oder Aralkylresten enthaltene Substituenten sind Halogenatome, Hydroxy-, Mercapto- und Nitrilgruppen sowie die funktionellen Gruppen Ester, Säuren, Sulfonate, Sulfate oder Carboxylate zu erwähnen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen X die $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ -Gruppe ist, d. h. die Polyfluoralkylisothiocyanate der Formel:



können mit vergleichbaren Ausbeuten ausgehend von den entsprechenden Polyfluoralkylaziden $\text{R}'(\text{CH}_2)_2-\text{N}_3$ oder Polyfluoralkylaminen $\text{R}'-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ hergestellt werden.

Das Herstellungsverfahren für Isothiocyanate (I) ausgehend von Polyfluoralkylaziden erfolgt in nur einem Reaktionsgefäß und umfaßt zwei Stufen.

1) In der ersten Stufe erfolgt die Bildung eines Iminophosphoran-Zwischenproduktes, das nicht isoliert wird, wobei man das Azid $\text{R}'(\text{CH}_2)_2\text{N}_3$ unter Inertgasatmosphäre mit einem Triarylphosphin, dessen Arylreste durch Halogenatome oder Alkyl- oder niedere Alkoxygruppen substituiert sein können, oder außerdem mit einem Trialkylphosphit, dessen Alkylreste 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten können, reagieren läßt. Diese Reaktion wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C und gegebenenfalls in Gegenwart eines wasserfreien aprotischen organischen Lösungsmittels wie eines Ethers, eines halogenierten oder aromatischen Kohlenwasserstoffs oder Acetonitrils durchgeführt.

2) In der zweiten Stufe läßt man ohne vorherige Isolierung das Iminotriarylphosphoran- oder Iminotrialkoxyphosphoran-Zwischenprodukt mit Schwefelkohlenstoff reagieren. Die Zugabe des letzteren wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 0 und 40°C durchgeführt. Die Reaktionszeit schwankt von etwa 2 bis 24 Stunden gemäß dem eingesetzten phosphorhaltigen Zwischenprodukt.

Die Herstellung der von den Polyfluoralkylaminen ausgehenden Isothiocyanate (I) erfolgt ebenfalls in nur einem Reaktionsgefäß und umfaßt zwei Stufen.

1) In der ersten erfolgt die Bildung eines Polyfluoralkyldithiocarbamats, indem man das Polyfluoralkylamin $\text{R}'(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ in Gegenwart einer äquimolaren organischen oder anorganischen Base mit Schwefelkohlenstoff reagieren läßt. Letzterer wird vorzugsweise in geringem Überschuß (0,2 bis 0,5%) verwendet. Diese Reaktion wird vorteilhaft zwischen -10°C und +30°C etwa 2 bis 5 Stunden lang durchgeführt und gegebenenfalls anschließend durch Erhitzen auf 90 bis 100°C ergänzt. Wasser ist ein geeignetes Lösungsmittel, aber man kann ebenfalls Methanol oder eine wäßrige 50 bis 60%ige tert.-Butanol-Lösung verwenden. Als Base wird vorzugsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid oder aber eine andere Base, z. B. Ammoniaklösung oder Triethylamin eingesetzt, gemeinsam mit Letzterem kann Dioxan oder Benzol als Lösungsmittel verwendet werden.

2) In der zweiten Stufe unterzieht man das Polyfluoralkyldithiocarbamat einer Carbalkoxylierung oder einer Oxidation. Die Carbalkoxylierung wird durch langsame Zugabe einer äquimolaren Menge eines niederen (C_1-C_4) Chlorameisensäurealkylesters bei einer Temperatur zwischen -10°C und 40°C durchgeführt. Es bildet sich ein Polyfluoralkylcarbalkoxydithiocarbamat, das in ein erfindungsgemäßes Polyfluoralkylisothiocyanat zerfällt.

Die Oxidation des Dithiocarbamat-Zwischenproduktes kann durch Reaktion eines alkalischen Hypochlorits bei 0°C bis 8°C in Gegenwart eines chlorhaltigen Lösungsmittels beispielsweise Chloroform, Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff 1/2 bis zu 3 Stunden lang durchgeführt werden. Diese Methode liefert eine Polyfluoralkylisothiocyanatausbeute derselben Größenordnung wie die Carbalkoxylierungsmethode.

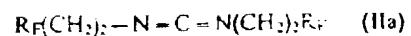
Die Isothiocyanate (I) sind wertvolle Zwischenprodukte zur Synthese von Vorstufen für oberflächenaktive Mittel, insbesondere für die der Carbodiimide und der polyfluorierten Thioharnstoffe.

So können beispielsweise die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen X eine $-\text{N}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{R}'$ -Gruppe ist, d. h. die N,N'-bis(Polyfluoralkyl)carbodiimide der Formel



durch die Reaktion eines Isothiocyanates (I) mit einem Iminotriarylphosphoran, das wie zuvor beschrieben, ausgehend von einem Polyfluoralkylazid erhalten wird, hergestellt werden. Das Verfahren wird in nur einem Reaktionsgefäß durchgeführt, in dem man in einer ersten Stufe das Polyfluoralkylazid zum Iminotriarylphosphoran-Zwischenprodukt umwandelt, das man nicht isoliert, sondern direkt mit dem Isothiocyanat (I) bei einer Temperatur zwischen 60°C und 90°C und einer Reaktionszeit von etwa 6 bis 24 Stunden reagieren läßt. Dieses Verfahren gestattet sowohl symmetrische als auch asymmetrische Carbodiimide (II) zu erhalten.

Die symmetrischen Carbodiimide:

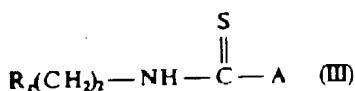


können ebenfalls durch ein anderes von einem Azid $\text{R}'(\text{CH}_2)_2\text{N}_3$ und Kohlendioxid ausgehenden Verfahren erhalten werden. Wie oben verfahren, wandelt man zunächst das Azid in ein Iminotriarylphosphoran-Zwi-

5 schenprodukt um und lässt anschließend ohne vorheriges Isolieren und im selben Reaktionsgefäß dieses Zwischenprodukt mit gasförmigem Kohlendioxid reagieren.

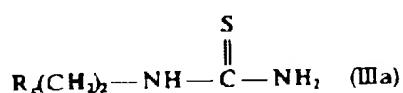
Die erfindungsgemäßen Carbodiimide (II) sind wertvolle Zwischenprodukte zur Synthese von Vorprodukten für oberflächenaktive Mittel und fluorierte Harnstoffe. Sie können ebenfalls als Stabilisatoren für natürliche oder synthetische Polymere, deren Hydrolyserungsbeständigkeit sie erhöhen, verwendet werden. Darüberhinaus können sie zur Produktion von neutralen Schmierölen oder des weiteren als zu stark hydrophoben Plasten führende Monomere verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen X eine $-\text{NH}-\text{CS}-\text{A}-\text{Thioharnstoffgruppe}$ ist, d. h. die Verbindungen der Formel



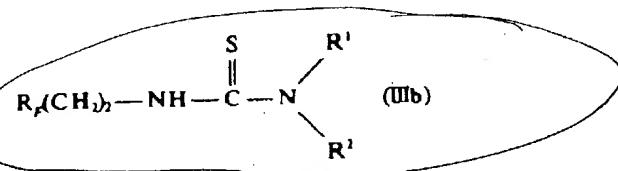
15 werden ausgehend von Isothiocyanaten der Formel (I) hergestellt.

So können die monosubstituierten Thioharnstoffe der Formel:



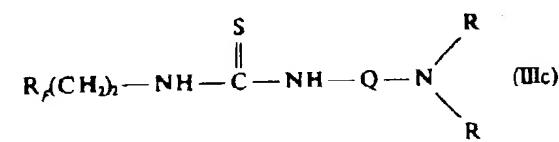
25 durch Reaktion von Ammoniak mit einem Isothiocyanat (I) erhalten werden. Diese Reaktion wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 20°C und 80°C unter Verwendung einer 28 bis 30%igen wässrigen NH_4OH -Lösung im Verhältnis von 3 mol Ammoniak pro 1 mol Isothiocyanat durchgeführt. Unter diesen Bedingungen erhält man einen monosubstituierten Thioharnstoff (IIIa), der genügend rein ist, um als solcher verwendet werden zu können.

Die di- oder trisubstituierten Thioharnstoffe der Formel:

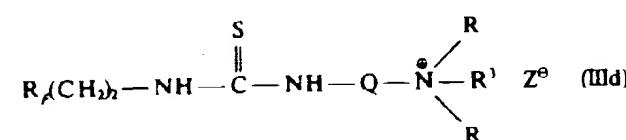


35 werden durch die Reaktion des entsprechenden primären oder sekundären Amins HNR^1R^2 mit einem Isothiocyanat (I) erhalten. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 0°C und 40°C durchgeführt, gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel wie beispielsweise einem Ether, einem halogenierten Kohlenwasserstoff oder Azetonitril.

40 Unter den Thioharnstoffen (IIIb) weisen die, bei denen R^1 eine Dialkylaminoalkylgruppe bedeutet und R^2 ein Wasserstoffatom kennzeichnet, d. h. die Verbindungen der Formel



50 eine funktionelle tertiäre Amingruppe auf, die sie gegenüber Quaternisierungsmitteln reaktiv werden lässt. So die Verbindungen nach Formel (III), in der A eine stickstoffhaltige Gruppe (A3) bedeutet, d. h. Ammoniumsalze der Formel:

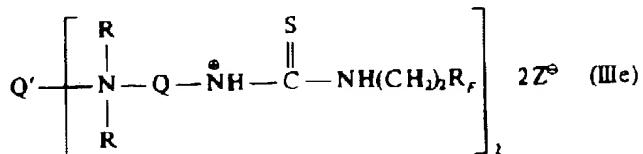


60 können durch Reaktion eines Thioharnstoffs (IIIc) mit einem Quaternisierungsmittel, z. B. einem gegebenenfalls funktionellen Gruppen enthaltenden Alkyhalogenid hergestellt werden. Die Reaktion wird vorzugsweise durch Auflösen ungefähr äquimolarer Mengen Thioharnstoff (IIIc) und des gewählten Quaternisierungsmittels in einem wasserfreien inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Ether, einem halogenierten Kohlenwasserstoff oder Azetonitril bei einer Temperatur zwischen 20°C und 80°C durchgeführt. Die Reaktionszeiten und physikalischen Eigenschaften der gebildeten Salze (IIId) variieren nach dem Charakter des gewählten

Quaternisierungsmittels. Die meisten Salze (IIId) sind jedoch farblose Pasten oder Öle mit hygroskopischen Eigenschaften, sie sind sämtlich in verschiedenem Maße in Wasser löslich und führen zu neutralen Lösungen.

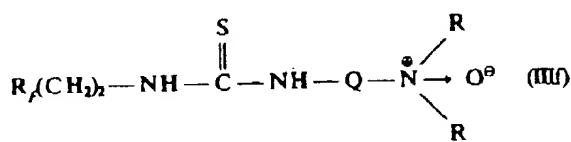
Beispielhaft für Quaternisierungsmittel sind insbesondere die Alkyliodide (1 bis 18 Kohlenstoffatome), Allyl-bromid, Hydroxyethylbromid, Benzylbromid, Alkylbromide (4 bis 18 Kohlenstoffatome) und die in der FR-PS 25 92 648 beschriebenen Polyfluoralkylthiomethylbromide $R_F(CH_2)_2-S-CH_2Br$ nennen.

Unter der Bedingung, daß man die doppelte Mollmenge Thioharnstoff (IIIC) einsetzt, kann man als Quaternisierungsmittel auch Alkyldihalogenide wie z. B. 1,2-Dibromethan, 1,3-Dibrompropan, 1,2-Dijodethan, 1,3-Dijodpropan und 1,4-Dijodbutan verwenden. Man erhält danach Verbindungen der Formel (III), in der A die Gruppe (A4) bedeutet, d. h. die Doppelsalze der Formel:



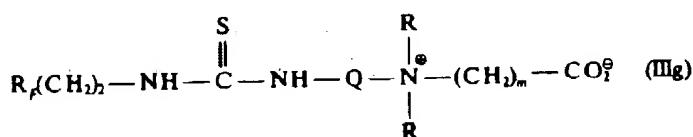
Das Anion Z^{\ominus} der Ammoniumsalze (IIId) und (IIIe) kann, falls erwünscht, leicht gegen ein anderes Anion durch allgemein bekannte Verfahren ausgetauscht werden. Als Beispiele für Anionen sind insbesondere die Halogenid-, Nitrat-, p-Toluolsulfonat-, Sulfat-, Alkylsulfat- und Pikrationen zu erwähnen.

Die Verbindungen der Formel (III), in der A eine Gruppe (A5) bedeutet, nämlich Stickstoffoxide der Formel



können durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit einem Thioharnstoff (IIIC) in einem inerten Lösungsmittel (z. B. einem Ether oder Azetonitril) bei einer Temperatur zwischen 60°C und 80°C hergestellt werden. Diese Oxide werden in Form von Pasten erhalten und sind sämtlich in Wasser löslich.

Die Verbindungen der Formel (III), in denen A die Gruppe (A6) bedeutet, d. h. die Betaine der Formel



können durch Reaktion des Natriumchloracetats oder des β -Propiolactons mit einem Thioharnstoff (IIIC) hergestellt werden. Die Reaktion wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C in einem inerten organischen Lösungsmittel (z. B. einem Alkohol oder Trichlortrifluorethan) durchgeführt. Die Betaine (IIIg) werden in Form von Pasten erhalten, sie sind sämtlich in Wasser löslich.

Die Ammoniumsalze (IIId) und (IIIe), die Stickstoffoxide (III) und die Betaine (IIIg) sind wertvolle oberflächenaktive Mittel, die als Additive auf sehr verschiedenen Gebieten als Netz-, Emulgier-, Dispergier- oder Schaummittel verwendbar sind. Die folgenden Ergebnisse erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

In ein Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre, das mit einem Magnetrührer und einem Tropfrichter ausgestattet ist, der 0,02 mol Triphenylphosphin in 26 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst enthält, füllt man 0,02 mol 2-Perfluorbutylethylazid $C_4F_9-C_2H_4-N_3$ und tropft anschließend die Triphenylphosphinlösung bei Umgebungstemperatur hinzu.

Nach einer Stunde Rühren bei Umgebungstemperatur wird mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und anschließend tropfenweise 15 g Schwefelkohlenstoff hinzugegeben. Wenn die Zugabe beendet ist, entfernt man das Eisbad und röhrt 2 Stunden lang.

Tetrahydrofuran und überschüssiger Schwefelkohlenstoff werden anschließend unter Vakuum verdampft, danach der Rückstand mit Petrolether aufgenommen und filtriert. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels unter Vakuum erhält man mit einer Ausbeute von 69% das 2-Perfluorbutylethylisothiocyanat, $C_4F_9-C_2H_4-NCS$, das bei 48°C unter 4 kPa sublidiert.

Dieses Isothiocyanat ist durch folgende Daten identifiziert worden:

Elementaranalyse:

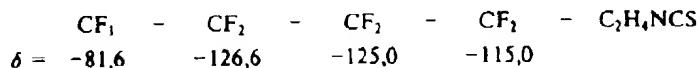
gemessen:

C 27,01; H 1,33; F 56,00; N 4,54; S 10,49%.

berechnet:

C 27,45; H 1,31; F 56,06; N 4,59; S 10,50%.

Infrarotspektrum:

5 $\nu_{C-F} = 1050 - 1350 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{NCS} = 2075 \text{ cm}^{-1} + \text{Verbreiterung bei } 2190 \text{ cm}^{-1}$ 10 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: aufgenommen in einer CDCl_3 -Lösung, die chemischen Verschiebungen werden in ppm bezogen auf TMS angegeben:
aufgespaltenes Triplet bei 2,51 ppm (Integration 2H, $^3J_{H-F} = 13,5 \text{ Hz}$ und $^3J_{H-H} = 5,6 \text{ Hz}$)
Triplet bei 3,86 ppm (Integration 2H, $^3J_{H-H} = 5,6 \text{ Hz}$).15 $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum registrierte in einer CDCl_3 -Lösung, die chemischen Verschiebungen werden in ppm bezogen auf CFCl_3 angegeben:

20 Massenspektroskopie:

M⁺ = 305 (29%); m/z 156 (22%); m/z 126 (16%); m/z 110 (21%); m/z 93 (63,5%); m/z 72 (100%);
m/z 69 (20,5%).

25 Beispiel 2

Man arbeitet wie in Beispiel 1, aber unter Ersetzen des 2-Perfluorbutylethylazids durch dieselbe Mollmenge 2-Perfluorhexylethylazid. Man erhält das entsprechende Isothiocyanat $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NCS}$ mit einer Ausbeute von 70% (Kp. = 87–91°C/2,67 kPa). Dieses Isothiocyanat ist durch folgende Daten identifiziert worden:

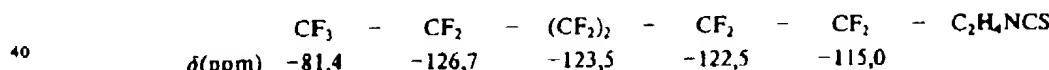
30 Elementaranalyse:

gemessen:
C 26,55; H 1,11; F 60,97; N 3,50; S 7,86%;

berechnet:

35 C 26,67; H 0,99; F 60,98; N 3,45; S 7,90%.

19F-NMR-Spektrum:



Massenspektroskopie:

M⁺ = 405 (87%); m/z 386 (2,5%); m/z 136 (2%); m/z 131 (15%); m/z 119 (22%); m/z 108 (11,5%); m/z 72 (99%);
45 m/z 59 (100%).

IR- und Wasserstoff-NMR-Spektren: identisch denen des Isothiocyanats aus Beispiel 1.

Beispiel 3

50 Man arbeitet wie in Beispiel 1, aber unter Ersetzen des 2-Perfluorbutylethylazids durch dieselbe Mollmenge 2-Perfluoroctylethylazid. Man erhält das entsprechende Isothiocyanat $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NCS}$ mit einer Ausbeute von 73% (Kp. = 113–115°C/4 kPa). Dieses Isothiocyanat weist die folgenden Kennwerte auf:

55 Elementaranalyse:

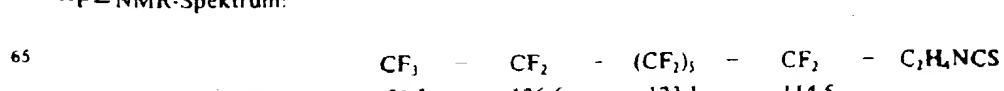
gemessen:
C 26,30; H 0,78; F 63,85; N 2,72; S 6,34%;

berechnet:

C 26,13; H 0,79; F 63,96; N 2,77; S 6,33%.

60 IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: identisch denen des Isothiocyanats aus Beispiel 1.

19F-NMR-Spektrum:



Massenspektroskopie:

M^+ = 505 (46,5%); m/z 119 (15%); m/z 72 (100%); m/z 69 (34,5%); m/z 59 (57%).

Beispiel 4

In ein Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre, das mit einem Magnetrührer und einem 0,02 mol Trimethylphosphit, gelöst in 26 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, enthaltenden Tropftrichter ausgestattet ist, füllt man 0,02 mol 2-Perfluorhexylethylazid, anschließend gibt man die Trimethylphosphitlösung bei Umgebungstemperatur hinzu.

Nach 20 Stunden Rühren gibt man tropfenweise 15 g Schwefelkohlenstoff bei Umgebungstemperatur zu. Anschließend röhrt man 24 Stunden lang, danach werden Tetrahydrofuran und überschüssiger Schwefelkohlenstoff unter verminderter Druck verdampft und der Rückstand destilliert. Man erhält so das 2-Perfluorhexylethylisothiocyanat mit einer Ausbeute von 55% (Kp. = 87–91°C/2,67 kPa).

Beispiel 5

In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Magnetrührer, einem Kühler und einem Tropftrichter ausgestattet ist, gibt man 0,66 g Ätznatron, das in 3,6 ml Wasser gelöst ist und 1,258 g Schwefelkohlenstoff. Man fügt sehr langsam 0,0165 mol 2-Perfluorbutylethylamin $C_4F_9-C_2H_4-NH_2$ zu. Das Reaktionsgemisch wird orange und breiig. Man gibt 2,5 bis 3 ml Wasser hinzu und röhrt 2 Stunden bei Umgebungstemperatur, anschließend 15 Minuten bei 90°C. Danach kühlte man auf 40°C ab und gibt langsam 0,0165 mol Chlorameisensäuremethylester hinzu. Man röhrt 1 Stunde bei Umgebungstemperatur, anschließend extrahiert man mit Ether, trocknet über Natriumsulfat und verdampft. Durch Destillation des Rückstands erhält man 2-Perfluorbutylethylisothiocyanat mit einer Ausbeute von 65% (Kp. = 45°C/4 kPa).

Beispiel 6

Man verfährt wie in Beispiel 5, ersetzt aber das 2-Perfluorbutylethylamin durch dieselbe Molemenge 2-Perfluorhexylethylamin. Man erhält das 2-Perfluorhexylethylisothiocyanat mit einer Ausbeute von 76% (Kp. = 90°C/2,67 kPa).

Beispiel 7

Man verfährt wie in Beispiel 5, ersetzt aber das 2-Perfluorbutylethylamin durch dieselbe Molemenge 2-Perfluoroctylethylamin. Man erhält das 2-Perfluoroctylethylisothiocyanat mit einer Ausbeute von 67% (Kp. = 113–15°C/4 kPa).

Beispiel 8

In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Magnetrührer, einem Kühler und einem Tropftrichter ausgestattet ist, gibt man 0,66 g Ätznatron, das in 3,6 ml Wasser gelöst ist und 1,258 g Schwefelkohlenstoff. Man fügt sehr langsam mit dem Tropftrichter 0,0165 mol 2-Perfluorbutylethylamin zu. Das Reaktionsgemisch wird orange und breiig. Man gibt dann 2,5 bis 3 ml Wasser zu und röhrt 2 Stunden bei Umgebungstemperatur, anschließend 15 Minuten bei 90°C. Danach kühlte man auf 0°C ab und fügt 16 ml Wasser, 10 ml Methylenchlorid, danach eine Lösung aus 33 ml Natriumhypochlorit mit 10 bis 13% wirksamem Chlor (Dichte = 1,05) und 2,65 g Ätznatron hinzu. Das Gemisch verfärbt sich von gelb nach milchigweiß. Nach beendeter Zugabe röhrt man eine Stunde, danach extrahiert man mit Ether, trocknet über Natriumsulfat und verdampft. Durch Destillation des Rückstands erhält man 2-Perfluorbutylethylisothiocyanat mit einer Ausbeute von 62% (Kp. = 48°C/4 kPa).

Beispiel 9

Man verfährt wie in Beispiel 8, ersetzt aber das 2-Perfluorbutylethylamin durch dieselbe Molemenge 2-Perfluorhexylethylamin. Man erhält das entsprechende Isothiocyanat mit einer Ausbeute von 65% (Kp. = 90°C/2,67 kPa).

Beispiel 10

Man verfährt wie in Beispiel 8, ersetzt aber das 2-Perfluorbutylethylamin durch dieselbe Molemenge 2-Perfluoroctylethylamin. Man erhält das entsprechende Isothiocyanat mit einer Ausbeute von 70% (Kp. = 113–115°C/4 kPa; F. = 50°C).

Beispiel 11

In ein Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre, das mit einem Magnetrührer und einem Tropftrichter, der 0,02 mol in 26 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöstes Triphenylphosphin enthaltet, ausgestattet ist, füllt man 0,02 mol 2-Perfluorhexylethylazid, anschließend gibt man tropfenweise die Triphenylphosphinlösung bei Umgebungstemperatur zu.

Nach einer Stunde Röhren läßt man durch das Reaktionsmilieu Kohlendioxidgas strömen, das durch Ver-

dampfung von Trockeneis und nachfolgendem Trocknen über wasserfreiem Calciumchlorid hergestellt wurde.

Nach einer Stunde Reaktionszeit ist das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand wird mit Petrolether aufgenommen. Man filtriert, um das feste Triphenylphosphinoxid zu entfernen, anschließend verdampft man unter Vakuum den Petrolether und destilliert den Rückstand unter Stickstoffatmosphäre.

5 Das N,N'-bis(2-Perfluorhexylethyl)carbodiimid $C_6F_{13}-C_2H_4-N=C=N-C_2H_4-C_6F_{13}$ wird so mit einer Ausbeute von 70% erhalten (Kp. = 101°C/4 kPa).

Wenn weiße feste Partikel im Produkt nach der Destillation vorhanden sind, ist es notwendig, das Carbodiimid bis zur Entfernung dieser kleinen, im Verlauf der Destillation gebildeten Harnstoffmenge zu filtrieren.

10 Beispiel 12

Man verfährt wie in Beispiel 11, ersetzt aber das 2-Perfluorhexylethylazid durch dieselbe Molarmenge 2-Perfluorbutylethylazid. Man erhält das entsprechende Carbodiimid $C_4F_9-C_2H_4-N=C=N-C_2H_4-C_4F_9$ mit einer Ausbeute von 68% (Kp. 67 – 70°C/133 Pa, Destillation unter N_2).

15 Beispiel 13

Man verfährt wie in Beispiel 11, ersetzt aber das 2-Perfluorhexylethylazid durch dieselbe Molarmenge 2-Perfluoroctylethylazid und Petrolether durch 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan. Man erhält das entsprechende Carbodiimid $C_8F_{17}-C_2H_4-N=C=N-C_2H_4-C_8F_{17}$ mit einer Ausbeute von 65% (Kugelrohrdestillation, Ofentemperatur: 120°C/10 Pa).

20 Beispiel 14

25 In ein Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre, das mit einem Magnetrührer und einem Tropftrichter, der 0,01 mol in 13 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöstes Triphenylphosphin enthält, ausgestattet ist, füllt man 0,01 mol 2-Perfluorhexylethylazid. Die Triphenylphosphinlösung wird anschließend tropfenweise bei Umgebungstemperatur zugegeben.

Nach einer Stunde Rühren gibt man mittels Tropftrichter eine Lösung aus 0,01 mol 2-Perfluorhexylethylisothiocyanat in 13 ml Tetrahydrofuran hinzu.

Wenn am Schluß des 12stündigen Rührens bei Umgebungstemperatur die durch Gaschromatographie verfolgte Reaktion nicht beendet ist, erhitzt man einige Stunden auf 70°C.

Das Tetrahydrofuran wird anschließend unter Vakuum verdampft und der Rückstand mit Petrolether aufgenommen. Man filtriert das gebildete Triphenylphosphinsulfid, anschließend verdampft man den Petrolether unter Vakuum und destilliert den Rückstand unter Stickstoffatmosphäre.

35 Das N,N'-bis(2-Perfluorhexylethyl)carbodiimid wird so mit einer Ausbeute von 78% erhalten (Kp. = 101°C/4 kPa).

40 Beispiel 15

45 Man verfährt wie in Beispiel 14, ersetzt aber das 2-Perfluorhexylethylazid durch dieselbe Molarmenge 2-Perfluorbutylethylazid und das 2-Perfluorhexylethylisothiocyanat durch dieselbe Molarmenge 2-Perfluorbutylethylisothiocyanat.

Man erhält das N,N'-bis(2-Perfluorbutylethyl)carbodiimid mit einer Ausbeute von 75% (Kp. =

45 67 – 70°C/133 Pa, Destillation unter N_2).

Beispiel 16

50 Man verfährt wie in Beispiel 14, ersetzt aber das 2-Perfluorhexylethylazid durch dieselbe Molarmenge 2-Perfluorbutylethylazid.

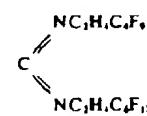
Man erhält das $N-(2\text{-Perfluorbutylethyl})N'-(2\text{-Perfluorhexylethyl})\text{carbodiimid}$ $C_4F_9-C_2H_4-N=C=N-C_2H_4-C_6F_{13}$ mit einer Ausbeute von 60% (Kp. = 97°C/4 kPa, Destillation unter N_2).

55 Die Carbodiimide der Beispiele 11 bis 16 sind durch Elementaranalyse, Infrarot-, Protonen- und Fluor-NMR- sowie Massenspektroskopie identifiziert worden. Die Daten der Elementaranalyse und der Massenspektroskopie sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt worden.

60

65

Tabelle 1

Carbodiimid	$C(= NC_2H_4C_2F_5)_2$	$C(= NC_2H_4C_2F_5)_2$	$C(= NC_2H_4C_2F_5)_2$		5
Elementaranalyse					10
C% gemessen (ber.)	29,28 (29,21)	28,01 (27,79)	27,24 (26,98)	28,04 (28,39)	
H% gemessen (ber.)	1,68 (1,50)	1,07 (1,09)	1,14 (0,86)	1,15 (1,26)	
F% gemessen (ber.)	64,00 (64,04)	66,95 (67,30)	69,17 (69,16)	66,24 (65,93)	
N% gemessen (ber.)	5,11 (5,24)	3,90 (3,81)	2,43 (3,00)	4,55 (4,42)	15
Massenspektrum					
$M^+ = 534$ (10%)	$M^+ = 734$ (3%)	$M^+ = 934$ (8%)	$M^+ = 634$ (11,5%)		
m/z 515 (3%)	m/z 715 (4,5%)	m/z 915 (7,5%)	m/z 615 (8,5%)		
m/z 301 (100%)	m/z 401 (100%)	m/z 501 (100%)	m/z 401 (100%)		20
m/z 119 (7%)	m/z 119 (4,5%)	m/z 169 (7%)	m/z 301 (99%)		
m/z 69 (12,5%)	m/z 69 (13%)	m/z 119 (5%)	m/z 119 (12%)		
m/z 55 (99%)	m/z 55 (82%)	m/z 69 (18%)	m/z 81 (11,5%)		
		m/z 55 (90%)	m/z 69 (40%)		
			m/z 55 (99%)		25

Für sämtliche dieser Carbodiimide ergeben die IR-Spektren:

$\nu_{C-F} = 1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{N-C-N} = 2125 \text{ cm}^{-1}$

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit denen der Isothiocyanate $R_F\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$ (Signale, Integration, Kopplungskonstanten) identisch.

Bei der $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie sind die Spektren der symmetrischen Carbodiimide (Beispiele 11 bis 15) identisch mit denen der entsprechenden Isothiocyanate. Im Falle des disymmetrischen Carbodiimids aus Beispiel 16 weisen die zwei CF_3 -Endgruppen dieselbe chemische Verschiebung und eine Resonanz bei $-81,5 \text{ ppm}$ auf, die zwei $\text{CF}_{2\alpha}$ und die zwei $\text{CF}_{2\beta}$ haben ebenfalls dieselbe chemische Verschiebung jeweils bei $-115,0$ und $-126,7 \text{ ppm}$; die anderen CF_2 -Gruppen ergeben ein System aus vier Peaks zwischen $-125,1$ und $-122,0 \text{ ppm}$, deren relative Integration acht Fluoratomen entspricht.

Beispiel 17

In ein mit einem Kühler und einem Magnetrührer ausgestattetes Reaktionsgefäß füllt man bei Umgebungstemperatur 0,01 mol 2-Perfluorhexylethylisothiocyanat, anschließend gibt man tropfenweise 6,6 g einer 28–30%igen NH_4OH -Lösung zu. Das Reaktionsgemisch wird danach eine Stunde bei Umgebungstemperatur gerührt, danach entfernt man den Kühler und erhitzt 2 Stunden auf $70-80^\circ\text{C}$ bis zum Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks. Der gebildete weiße Festkörper wird getrocknet und man erhält so mit einer Ausbeute von 89% den N-(2-Perfluorhexylethyl)thioharnstoff $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$, der bei 126°C schmilzt und die folgenden analytischen Kennwerte aufweist:

Elementaranalyse:

gemessen:

C 25,83; H 1,52; F 58,74; N 6,64; S 7,50%;

berechnet:

C 25,60; H 1,66; F 58,53; N 6,63; S 7,58%.

IR-Spektrum:

$\nu_{C-F} = 1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{NH_2} = 3400 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{NH} = 3290 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-S} = 1580 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Aceton- d_6 registriert, die chemischen Verschiebungen werden in ppm, bezogen auf TMS, wiedergegeben:

Erweitertes Singulett bei $7,37 \text{ ppm}$ (Integration 1H)

schlecht aufgelöstes Signal bei $6,75 \text{ ppm}$ (Integration 2H)

Multiplett bei $2,62 \text{ ppm}$ (aufgespaltene Triplett-Integration 2H , $^3J_{\text{H-F}} = 13,5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5 \text{ Hz}$)

Quadruplett bei 3,87 ppm (Integration 2H, $^1\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 6,5$ Hz (durch das Stickstoffatom)

^{19}F NMR-Spektrum, registriert in Aceton-d₆, die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf CFCl_3 wiedergegeben:

CF_3	CF_2	$(\text{CF}_2)_2$	CF_2	CF_2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$
$\delta(\text{ppm}) = -80,8$	$-126,0$	$-123,1$	$-122,0$	$-113,0$	

10 Massenspektroskopie:

$\text{M}^+ = 422$ (42%); m/z 389 (4%); m/z 362 (12%); m/z 153 (5,5%); m/z 103 (25%); m/z 69 (33,5%); m/z 55 (100%)

Man behandelt auf dieselbe Weise 2-Perfluorbutylethylisothiocyanat und erhält mit einer Ausbeute von 90% N-(2-Perfluorbutylethyl)thioharnstoff, der bei 113°C schmilzt und die folgenden Kennwerte aufweist:

15 Elementaranalyse:

gemessen:

C 25,88; H 2,03; F 53,25; N 8,85; S 10,00%;

berechnet:

20 C 26,08; H 2,17; F 53,10; N 8,70; S 9,94%.

IR- und ^1H -NMR-Spektren sind denen der vorhergehenden Verbindung identisch

19F-NMR-Spektrum:

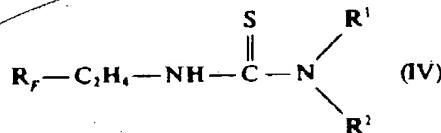
CF_3	CF_2	CF_2	CF_2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$
$\delta(\text{ppm}) = -80,6$	$-125,7$	$-125,0$	$-113,0$	

30 Massenspektroskopie:

$\text{M}^+ = 322$ (49%); m/z 289 (11%); m/z 201 (11,5%); m/z 103 (15,5%); m/z 77 (23%); m/z 69 (68%); m/z 60 (62%); m/z 55 (100%).

Beispiel 18

35 Ausgehend von den Aminen NHR^1R^2 stellt man die N,N'-disubstituierten und N,N',N'-trisubstituierten Thioharnstoffe der Formel:



45 her, indem man wie folgt verfährt:

In einen Rundkolben, der mit einem Magnetrührer und einem Scheidetrichter, der 0,01 mol, zuvor in 15 ml Ethylether gelöstes 2-Perfluoralkylethylisothiocyanat $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$ enthält, ausgestattet ist, füllt man 0,01 mol Amin NHR^1R^2 , gelöst in 15 ml Ethylether (oder Ethanol, falls das verwendete Amin Diethanolamin ist), anschließend gibt man die Isothiocyanat ($\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$)-Lösung unter Rühren bei Umgebungstemperatur hinzu. Die Reaktion beginnt praktisch sofort.

Es wird jedoch bis zum vollständigen Verbrauch des Isothiocyanats gerührt. Entsprechend des Charakters des Ausgangsamins wird das Reaktionsprodukt gegebenenfalls im Reaktionsmilieu ausgefällt. In all diesen Fällen genügt es, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer zu vertreiben und den so erhaltenen Rückstand mit reichlich Petrolether zu waschen.

55 Die Thioharnstoffe nach Formel (IV) werden so am häufigsten in Form eines weißen Festkörpers, mitunter auch in Form eines durchscheinenden Öls erhalten. Ihr Schmelzpunkt und die Reaktionsausbeute sind in der 6. und 5. Spalte der folgenden Tabelle 2 angegeben, das Symbol Tx der ersten Spalte dient zur Kennzeichnung jedes Produkts.

60 Die nach der Elementaranalyse und der Massenspektroskopie erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Thioharnstoffe der Formel (IV)

N°	R _F	R ¹	R ²	Ausbeute (%)	Fp (°C)
T 1	C ₄ F ₉	CH ₂ —CH=CH ₂	H	77	(Öl)
T 2	C ₆ F ₁₃	CH ₂ —CH=CH ₂	H	88	30
T 3	C ₈ F ₁₇	CH ₂ —CH=CH ₂	H	83	80—82
T 4	C ₄ F ₉	CH ₂ —CH=CH ₂	CH ₂ —CH=CH ₂	95	(Öl)
T 5	C ₆ F ₁₃	CH ₂ —CH=CH ₂	CH ₂ —CH=CH ₂	70	(Öl)
T 6	C ₈ F ₁₇	CH ₂ —CH=CH ₂	CH ₂ —CH=CH ₂	78	30
T 7	C ₄ F ₉	C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	H	77	62
T 8	C ₆ F ₁₃	C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	H	92	63
T 9	C ₈ F ₁₇	C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	H	87	80
T 10	C ₄ F ₉	C ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	H	83	36
T 11	C ₆ F ₁₃	C ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	H	85	52—53
T 12	C ₈ F ₁₇	C ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	H	87	71—73
T 13	C ₄ F ₉	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	93	(Öl)
T 14	C ₆ F ₁₃	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	96	(Öl)
T 15	C ₈ F ₁₇	Phenyl	H	82	93
T 16	C ₄ F ₉	Phenyl	H	80	117
T 17	C ₆ F ₁₃	C ₄ H ₉	H	89	56
T 18	C ₈ F ₁₇	C ₄ H ₉	H	71	67
T 19	C ₄ F ₉	C ₈ H ₁₇	H	84	73
T 20	C ₆ F ₁₃	C ₈ H ₁₇	H	91	85
T 21	C ₈ F ₁₇	C ₂ H ₄ C ₄ F ₉	H	70	67
T 22	C ₄ F ₉	C ₂ H ₄ C ₄ F ₉	H	82	73
T 23	C ₆ F ₁₃	C ₂ H ₄ C ₆ F ₁₃	H	87	88
T 24	C ₈ F ₁₇	C ₂ H ₄ C ₄ F ₉	H	80	86—87

Tabelle 3

Analyse (auf 1/100 genau) der Thioharnstoffe T 1 bis T 24

Thioharnstoff Nr.	C %	H %	F %	N %	S %
T 1	32,42	3,09	47,06	7,78	8,66
T 2	31,29	2,45	53,01	6,12	7,12
T 3	26,95	2,12	57,74	4,70	5,49
T 4	39,02	3,75	42,88	6,93	7,43
T 5	36,05	3,12	49,02	5,63	6,17
T 6	33,69	2,44	53,66	4,29	5,90
T 7	33,72	4,27	43,24	10,55	8,22
T 8	31,67	3,12	50,00	8,55	6,64
T 9	30,10	2,85	54,55	7,06	5,45
T 10	35,21	4,43	41,85	10,61	7,89
T 11	33,43	3,27	48,75	8,23	6,32
T 12	31,60	3,21	53,25	6,68	5,26
T 13	32,30	3,82	41,75	6,73	7,77
T 14	30,73	2,90	48,30	5,52	6,26
T 15	36,27	2,13	49,73	5,83	6,05
T 16	34,27	1,89	53,87	4,57	5,39
T 17	34,78	4,09	45,25	7,38	8,48
T 18	32,89	3,25	51,05	5,78	7,02
T 19	38,35	4,30	46,38	5,37	5,70
T 20	35,75	3,58	51,15	4,40	5,10
T 21	27,73	1,89	50,10	4,79	5,50
T 22	26,31	1,65	62,87	4,33	4,34
T 23	26,31	1,45	64,55	3,68	3,31
T 24	26,43	1,38	64,40	3,70	4,08

Tabelle 4

Thioharnstoff Nr.	Massenspektrum
5 T 1	M^+ 362 (15%), m/z 347 (30%), m/z 72 (100%), m/z 69 (57,5%)
T 2	M^+ 462 (18,5%), m/z 447 (35%), m/z 405 (16%), m/z 72 (100%), m/z 69 (50,5%), m/z 57 (88,5%)
10 T 3	M^+ 562 (21%), m/z 72 (100%), m/z 69 (50%), m/z 57 (91,5%).
T 4	M^+ 402 (23%), m/z 56 (100%), m/z 41 (87%), m/z 69 (43%).
T 5	M^+ 502 (12%), m/z 56 (100%), m/z 41 (90%).
T 6	M^+ 602 (28%), m/z 56 (100%), m/z 41 (84%), m/z 77 (23%), m/z 69 (33%)
T 7	M^+ 393 (6%), m/z 72 (96,5%), m/z 71 (100%), m/z 69 (49%)
15 T 8	M^+ 493 (6%), m/z 71 (77,5%), m/z 58 (100%)
T 9	M^+ 593 (6,5%), m/z 71 (75%), m/z 72 (97%), m/z 58 (100%)
T 10	M^+ 407 (10%), m/z 72 (10%), m/z 86 (14%), m/z 58 (100%)
T 11	M^+ 507 (9%), m/z 72 (13%), m/z 58 (100%)
T 12	M^+ 607 (10%), m/z 72 (15,5%), m/z 58 (100%)
20 T 13	($M+1$) ⁺ 411 (3%), M^+ 410 (2%), m/z 74 (81%), m/z 43 (100%), m/z 69 (47,5%)
T 14	($M+1$) ⁺ 511 (3%), M^+ 510 (1,5%), m/z 74 (81%), m/z 57 (60%), m/z 43 (100%), m/z 69 (49%)
T 15	M^+ 498 (45%), m/z 465 (18,5%), m/z 93 (100%), m/z 77 (76,5%), m/z 69 (46%)
25 T 16	M^+ 598 (40%), m/z 565 (21,5%), m/z 93 (100%), m/z 77 (79,5%), m/z 69 (47,5%)
T 17	M^+ 378 (20%), m/z 72 (75%), m/z 44 (100%)
T 18	M^+ 478 (21%), m/z 72 (71%), m/z 44 (100%)
T 19	M^+ 526 (24%), m/z 72 (73%), m/z 44 (100%)
T 20	M^+ 626 (21,5%), m/z 72 (47%), m/z 69 (27,5%), m/z 44 (100%)
30 T 21	M^+ 568 (27,5%), m/z 119 (10%), m/z 69 (20%), m/z 44 (100%)
T 22	M^+ 668 (20%), m/z 119 (11,5%), m/z 69 (20%), m/z 44 (100%)
T 23	M^+ 768 (20%), m/z 119 (8%), m/z 69 (20%), m/z 44 (100%)
T 24	M^+ 768 (26%), m/z 119 (11%), m/z 69 (24,5%), m/z 44 (100%)

35 Die IR-Spektren dieser gesamten Thioharnstoffe sind in Kaliumbromid-Tabletten aufgenommen worden, mit Ausnahme der fünf Produkte (T 1, T 4, T 5, T 13, T 14), für die die Spektren in einer $CHCl_3$ -Lösung durchgeführt worden sind. Für eine gleiche Reihe ist das Spektrum vom Rest R_F unabhängig.

40 Thioharnstoffe T 1 bis T 3:

$\nu_{C-F} = 1100 - 1350 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-S} = 1580 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{N-H} = 3300 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-H} = 700 - 900 \text{ cm}^{-1}$

45 $\nu_{C-C} = 1653 \text{ cm}^{-1}$

Thioharnstoffe T 4 bis T 6:

$\nu_{C-F} = 1100 - 1350 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-S} = 1530 \text{ cm}^{-1}$

50 $\nu_{N-H} = 3320 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-C} = 1650 \text{ cm}^{-1}$

Thioharnstoffe T 7 bis T 12:

$\nu_{C-F} = 1100 - 1350 \text{ cm}^{-1}$

55 $\nu_{C-S} = 1580 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{N-H} = 3200, 3380 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-H} = 680 - 900 \text{ cm}^{-1}$

Thioharnstoffe T 13 und T 14:

60 $\nu_{C-F} = 1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-S} = 1585 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{N-H} = 3200 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{O-H} = 3320 \text{ cm}^{-1}$

65 Thioharnstoffe T 15 und T 16:

$\nu_{C-F} = 1050 - 1350 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{N-H} = 3209, 3377 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-S} = 1555 \text{ cm}^{-1}$

$\delta_{C-H} = 650, 694, 737 \text{ cm}^{-1}$

Thioharstoffe T 17 bis T 20:

$\nu_{C-F} = 1000 - 1350 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{N-H} = 3280 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{C-S} = 1570 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{C-H} = 850, 890 \text{ cm}^{-1}$

5

Thioharnstoffe T 21 bis T 24:

$\nu_{C-F} = 1000 - 1350 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{N-H} = 3380 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{C-S} = 1637 \text{ cm}^{-1}$

10

Die ^1H -NMR-Spektren der Thioharnstoffe T 1 bis T 24 sind in Aceton-d₆ aufgenommen worden. Sie zeigen sämtlich bei 2,60 ppm die Integration 2H eines aufgespaltenen Triplets ($^3J_{H-F} = 19,5 \text{ Hz}$; $^3J_{H-H_3} = 6,5 \text{ Hz}$) und bei 3,90 ppm ebenfalls ein 2H-Integrationsquadruplett ($^3J_{H-H} = 6,5 \text{ Hz}$ – Kopplung durch das Stickstoffatom); diese zwei Signale entsprechen jeweils der an den R-F-Rest gebundenen CH₂-Gruppe und der an die NH-Gruppe gebundenen CH₂-Gruppe. Der Charakter des R-F-Rests beeinflusst die Spektren in sämtlichen Reihen nicht, die anderen beobachteten Signale sind die folgenden:

15

Thioharnstoffe T 1 bis T 3:

erweitertes Signal bei 7,1 ppm
 (Integration 2H)

Triplet bei 4,17 ppm

($^3J = 6,5 \text{ Hz}$ -Integration 2H)

Multiplett zwischen 4,91 und 5,35 ppm (2H)

Multiplett zwischen 5,62 und 6,17 ppm (1H)

25

Thioharnstoffe T 4 bis T 6:

Signal bei 6,94 ppm

30

(Integration 1H)

Dublett bei 4,31 ppm

(Integration 4H – $^3J = 6,5 \text{ Hz}$)

Multiplett zwischen 4,91 und 5,35 ppm (4H)

Multiplett zwischen 5,62 und 6,17 ppm (2H)

35

Thioharnstoffe T 7 bis T 9:

Quadruplett bei 3,51 ppm

(Integration 2H)

Signal bei 7,79 ppm

40

(Integration 1H)

Signal bei 6,98 ppm

(Integration 1H)

Singulett bei 2,34 ppm

45

(Integration 6H)

Multiplett zwischen 2,31 und 2,98 ppm

(Integration 4H)

Thioharnstoffe T 10 bis T 12:

Quadruplett bei 3,48 ppm

50

(Integration 2H)

Signal bei 7,59 ppm

(Integration 1H)

Signal bei 7,96 ppm

55

(Integration 1H)

Singulett bei 2,19 ppm

(Integration 6H)

Triplet bei 2,34 ppm

60

(Integration 2H)

Quintuplett bei 1,71 ppm

(Integration 2H)

Thioharnstoffe T 15 und T 16:

Signal bei 8,98 ppm

65

(Integration 1H)

Multiplett bei 7,25 ppm

(Integration 6H)

Thioharnstoffe T 17 bis T 20:

Signal bei 6,98 ppm

(Integration 2H)

Quadruplett bei 3,47 ppm

5 (Integration 2H - $^3J = 6,5$ Hz)

Multiplett zwischen 1,13 und 1,9 ppm

(Integration 4H oder 12H)

Thioharnstoffe T 21 bis T 24:

10 Signal bei 7,00 ppm

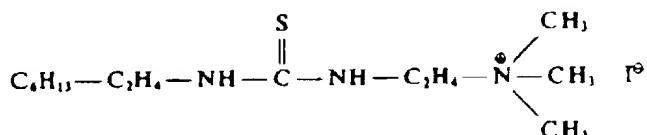
(Integration 1H)

Beispiel 19

15 In einem Kolben, der mit einem Magnetrührer und einem Kühler ausgestattet ist, gibt man 0,01 mol des in einem Minimum an Chloroform gelösten Thioharnstoffs T 8 und 0,05 mol Methyljodid, anschließend erhitzt man das Gemisch 1 Stunde auf 60°C. Man beobachtet dann einen weißen Niederschlag. Anschließend wird das Chloroform verdampft und der Rückstand mit reichlich Ether gewaschen, danach filtriert.

Man erhält so einen weißen Festkörper, der ein Salz nach Formel ist:

20



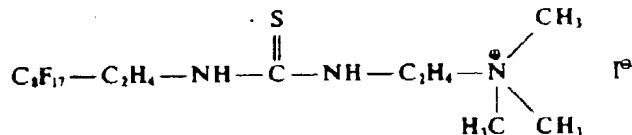
25

das bei 97°C schmilzt. Die Ausbeute beträgt 97%.

Die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wäßrigen Lösung dieses Salzes beträgt 19,2 mNm⁻¹ bei 25°C. Die 30 Grenzflächenspannung einer 0,1%igen wäßrigen Lösung dieses Salzes im Gleichgewicht mit Cyclohexan beträgt 5,8 mNm⁻¹ bei 25°C.

Man verfährt mit dem Thioharnstoff T 9 auf dieselbe Weise und erhält mit einer 96%igen Ausbeute das folgende Salz:

35



40

das bei 93°C schmilzt.

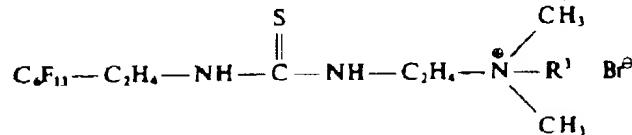
Die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wäßrigen Lösung dieses Salzes beträgt 15,5 mNm⁻¹ bei 25°C. Die Grenzflächenspannung einer 0,1%igen wäßrigen Lösung dieses Salzes im Gleichgewicht mit Cyclohexan beträgt 6,4 mNm⁻¹ bei 25°C.

Beispiel 20

50 In einem Kolben, der mit einem Magnetrührer und einem Kühler ausgestattet ist, gibt man 0,01 mol in einem Minimum an Chloroform gelösten Thioharnstoff T 8 und 0,01 mol eines in der ersten Spalte der folgenden Tabelle 5 beschriebenen Quaternisierungsmittels R-Br. Das Gemisch wird anschließend 2 Stunden auf 60°C erhitzt, danach das Chloroform verdampft und der Rückstand mit reichlich Ethylether gewaschen.

Man erhält so die quartären Salze entsprechend der Formel:

55



60

die farblose oder leicht orange Pasten sind. Diese Salze sind in Wasser vollständig löslich. Ihre Ausbeute und die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wäßrigen Lösung bei 25°C sind in den Spalten 2 und 3 der Tabelle 5 angegeben.

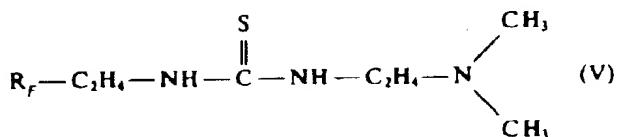
65

Tabelle 5

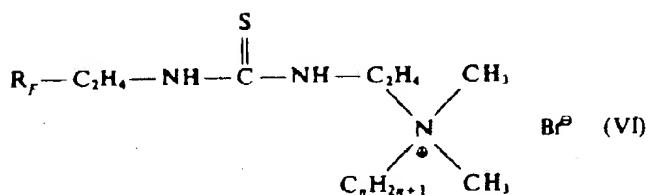
Quaternisierungsmittel $R^3 - Br$	Ausbeute (%)	σ_S (mNm^{-1})	
$HOC_2H_4 - Br$	70	15,4	5
$CH_2 = CH - C_2 - Br$	95	16,4	10
	95	17,4	15

Beispiel 21

Ausgehend von in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle 6 beschriebenen aliphatischen Bromiden $C_nH_{2n+1}Br$ und Thioharnstoffen der Formel:



deren Perfluoralkylrest R_F in der ersten Spalte von Tabelle 6 angegeben ist, stellt man Salze der Formel her:



indem man wie folgt vorgeht:

In einem mit einem Magnetrührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben gibt man 0,01 mol in einem Minimum an Chloroform gelösten Thioharnstoff (V) und 0,01 mol des aliphatischen Bromids $C_nH_{2n+1}Br$, anschließend wird das Gemisch unter Chloroformrückfluß 96 Stunden erwärmt. Danach wird das Chloroform verdampft und der Rückstand mit reichlich Petrolether zur Entfernung der Verunreinigungen und zum Ausfällen des Ammoniumsalzes der Formel (VI) gewaschen, das nach Entfernung des Petrolethers meist in Form einer farblosen Paste erscheint.

Wenn jedoch das quartäre Salz (VI) beim Ausfällen in Petrolether Schwierigkeiten bereitet, ist es erforderlich, das Gemisch einige Stunden auf 0°C abzukühlen; dann bildet sich ein durchscheinendes Öl, das vom Lösungsmittel durch Dekantieren abgeschieden wird. Dieser Arbeitsgang kann einmal wiederholt werden. Danach erhält man das gewünschte Ammonium in Form eines durchscheinenden Öls.

Die Oberflächenspannungen σ_S und Grenzflächenspannungen σ_I (im Verhältnis zum Cyclohexan) des betrachteten Ammoniumsalzes, gemessen bei 25°C in 0,1%iger wässriger Lösung, sind in den Spalten 4 und 5 der Tabelle 6 angegeben, die 3. Spalte enthält die Ausbeute.

Tabelle 6

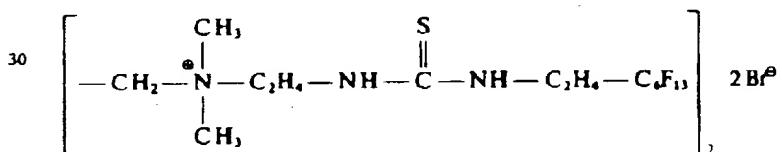
Ammoniumsalze der Formel (VI)

	R _F	C _n H _{2n+1}	Ausbeute (%)	σ _s (mNm ⁻¹)	σ _i
10	C ₆ F ₉	C ₈ H ₁₇	60	19,7	0,7
	C ₆ F ₉	C ₁₂ H ₂₅	78	23,1	1,9
	C ₆ F ₉	C ₁₆ H ₃₃	65	26,8	2,1
	C ₆ F ₁₃	C ₈ H ₁₇	74	15,9	1,4
	C ₆ F ₁₃	C ₁₂ H ₂₅	67	17,5	0,8
	C ₆ F ₁₃	C ₁₆ H ₃₃	70	20,3	0,7
15	C ₈ F ₁₇	C ₅ H ₁₁	62	16	2
	C ₈ F ₁₇	C ₈ H ₁₇	75	15,9	3,2
	C ₈ F ₁₇	C ₁₂ H ₂₅	72	15,2	2,2

Beispiel 22

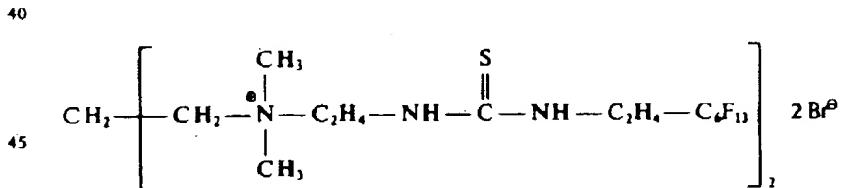
20 In einen mit einem Magnetrührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben gibt man 0,02 mol in einem Minimum an Chloroform gelösten Thioharnstoff T 8 und 0,01 mol 1,2-Dibromethan. Das Gemisch wird unter Rückfluß 24 Stunden erwärmt, anschließend wird das Chloroform verdampft und der Rückstand mit Ethylether aufgenommen.

25 Das doppeltquartäre Salz fällt aus. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man mit einer Ausbeute von 75% das doppeltquartäre Salz der Formel:



35 Die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wäßrigen Lösung dieses Salzes beträgt 15,5 mNm⁻¹ bei 25°C. Die Grenzflächenspannung im Verhältnis zum Cyclohexan beträgt unter denselben Bedingungen 5,5 mNm⁻¹.

Man verfährt auf dieselbe Weise vom 1,3-Dibrompropan ausgehend und erhält das doppeltquartäre Salz der Formel:

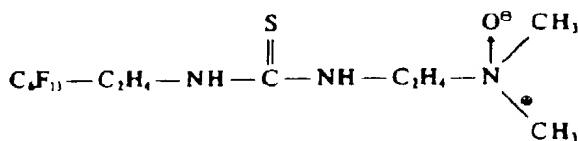


50 mit einer Ausbeute von 98%. Die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wäßrigen Lösung dieses Salzes beträgt 16,4 mNm⁻¹ bei 25°C. Die Grenzflächenspannung im Verhältnis zum Cyclohexan beträgt unter denselben Bedingungen 7,7 mNm⁻¹.

Beispiel 23

55 In einen mit einem Magnetrührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben gibt man 0,01 mol in einem Minimum an Tetrahydrofuran gelösten Thioharnstoff T 8, anschließend gibt man 20%iges Wasserperoxid im Überschuß zu. Das Gemisch wird danach unter Rühren 3 Stunden auf 40°C erwärmt, im Anschluß daran 12 Stunden bei Umgebungstemperatur belassen. Eine kleine Wassermenge (ca. 1 ml) wird dann zugegeben und das Gemisch 15 Minuten auf 40°C erwärmt.

60 Anschließend wird das Tetrahydrofuran verdampft und der Rückstand mit Methanol aufgenommen und filtriert. Zum Schluß wird das Filtrat verdampft und man erhält mit einer Ausbeute von 65% einen beigen pastösen Feststoff, der das N-Oxid der Formel ist:



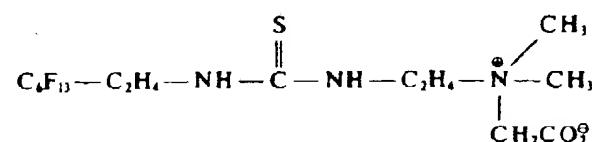
5

Die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wässrigen Lösung dieses N-Oxids bei 25°C beträgt 16,3 mNm⁻¹.

Beispiel 24

10

In einen mit einem Magnetrührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben gibt man 0,01 mol Thioharnstoff T 8 und 25 ml Isopropanol, anschließend fügt man eine Lösung aus 1,25 g Natriumchloracetat in 25 ml Isopropanol zu. Das Gemisch wird danach 20 Stunden auf 90°C erhitzt, im Anschluß daran verdampft man das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand mit Ethylether auf. Nach der Entfernung der Flüssigphase wird die erhaltene feste Paste mit Methanol gewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Man erhält so mit einer Ausbeute von 65% einen weißen pastösen Feststoff, der das Betain der Formel ist:



20

Die Oberflächenspannung einer 0,1%igen wässrigen Lösung dieses Betains beträgt 16,5 mNm⁻¹.

25

Patentansprüche

1. Stickstoffhaltige Polyfluoralkylverbindungen der allgemeinen Formel

30

$\text{R}_F(\text{CH}_2)_2-\text{X}$

worin X eine Isothiocyanat- $-\text{N}=\text{C}-\text{S}$, eine Carbodiimid- $-\text{N}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{R}_F'$ oder eine Thioharnstoffgruppe $-\text{NH}-\text{CS}-\text{A}$ bedeutet, A eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe ist, R_F und R_F' identisch oder verschieden sind und jeweils einen geradkettigen oder verzweigten, 2 bis 16 Kohlenstoffatome enthaltenden Perfluoralkylrest bedeuten.

35

2. Verbindungen nach Anspruch 1, in denen X eine Thioharnstoffgruppe $-\text{NH}-\text{CS}-\text{A}$ ist und A aus den Gruppen (A1) bis (A6) der Formeln

40

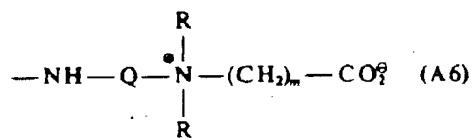
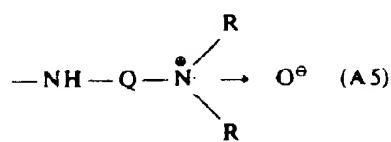
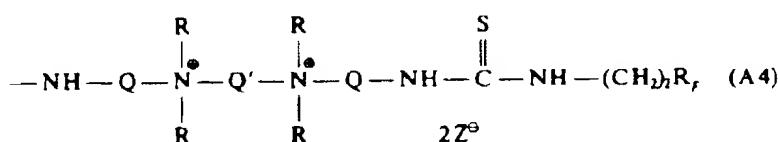
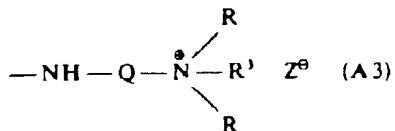
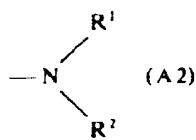
45

50

55

60

65

—NH₂ (A 1)

35 ausgewählt ist, in denen m gleich 1 oder 2 ist,
Q und Q' identisch oder verschieden sind und jeweils eine Alkylenbrücke mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten,

40 R einen geradkettigen, unsubstituierten, 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest bedeutet,

45 R' einen geradkettigen oder verzweigten, 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden und gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aralkyl- oder Arylrest, einen Allyl-, Methallyl- oder Propargylrest, eine $-(\text{CH}_2)_n\text{R}'$ oder eine $-\text{O}-\text{NR}'_2$ -Gruppe bedeutet,

50 R² ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest wie für R¹ definiert oder, unter der Bedingung, daß R¹ ein Alkyl- oder Allylrest ist, einen Allylrest bedeutet,

55 R³ einen Alkyl- oder Aralkylrest, wie er für R¹ definiert ist, einen Allyl-, Methallyl- oder Propargylrest oder eine $-\text{CH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}'$ -Gruppe bedeutet,

60 Z⁰ ein einwertiges Anion oder sein Äquivalent ist und die Symbole R_F und R_{F'} die selben Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, in denen R¹ eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe ist, die mindestens durch ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, Mercapto- oder Nitril- oder eine Ester-, Säure-, Sulfonat-, Sulfat- oder Carboxylatfunktion substituiert ist.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in denen die Reste R_F und R_{F'} jeweils 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung von Isothiocyanaten der Formel



60 worin R_F wie in Anspruch 1 definiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Inertgasatmosphäre ein Polyfluoralkylazid R_F-(CH₂)₂-N₃ mit einem gegebenenfalls substituierten Triarylphosphin oder mit einem Trialkylphosphit reagieren läßt und anschließend das als Zwischenprodukt gebildete Iminophosphoran mit Schwefelkohlenstoff umsetzt.

65 6. Verfahren zur Herstellung von Isothiocyanaten, wie sie in Anspruch 5 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyfluoralkylamin R_F-(CH₂)₂-NH₂ mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart einer Base reagieren läßt und anschließend das so gebildete Polyfluoralkyldithiocarbamat einer Carbalkoxylierung oder einer Oxidation unterzieht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen niederen Chlorameisensäurealkylester als Carbalkoxylierungsmittel verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation mittels eines Alkalihypo-

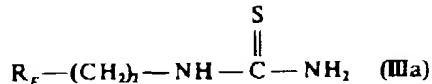
chlorits durchführt.

9. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimiden der Formel



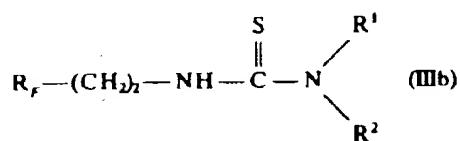
in der die Symbole R_F und R_F' wie in Anspruch 1 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Inertgasatmosphäre ein Polyfluoralkylazid $R_F-(CH_2)_2-N_3$ mit einem, gegebenenfalls substituierten Triarylphosphin reagieren läßt und anschließend das so gebildete Iminotriarylphosphor an mit einem Isothiocyanat $R_F'-(CH_2)_2-NCS$ oder mit gasförmigem Kohlendioxid zur Reaktion gebracht wird.

10. Verfahren zur Herstellung von monosubstituierten Thioharnstoffen der Formel



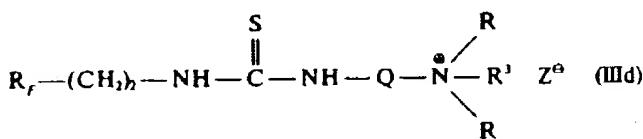
in der R_F wie in Anspruch 1 definiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniak mit einem Isothiocyanat $R_F-(CH_2)_2-N=C=S$ reagieren läßt.

11. Verfahren zur Herstellung von di- oder trisubstituierten Thioharnstoffen der Formel

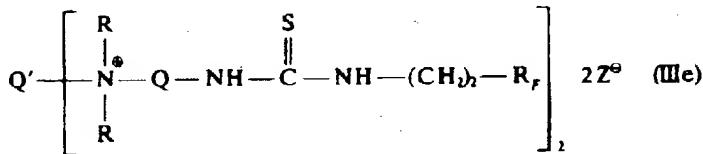


in der R_F , R^1 und R^2 wie in den Ansprüchen 1 und 2 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man ein primäres oder sekundäres Amin HNR^1R^2 mit einem Isothiocyanat $R_F-(CH_2)_2-N=C=S$ reagieren läßt.

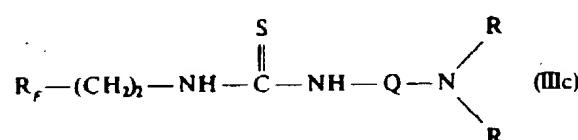
12. Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsalzen der Formeln



und

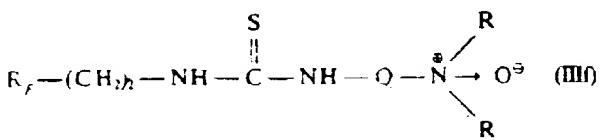


in denen R_F , Q , Q' , R , R^3 wie in den Ansprüchen 1 und 2 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Thioharnstoff der Formel



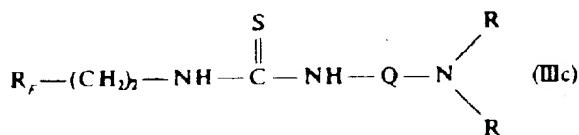
mit einem Quaternisierungsmittel reagieren läßt und gegebenenfalls mit einem Anionenaustausch durchführt.

13. Verfahren zur Herstellung von N-Oxiden der Formel



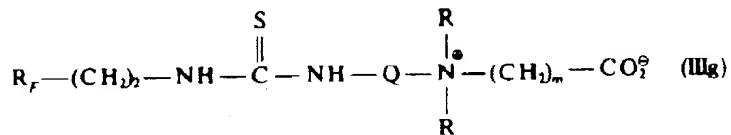
in der R_F , Q , R wie in den Ansprüchen 1 und 2 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasserstoff-

peroxid mit einem Thioharnstoff der Formel

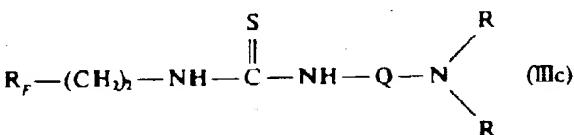


10 reagieren läßt.

14. Verfahren zur Herstellung von Betanien der Formel:

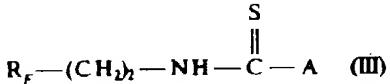


20 in der R_F , Q , R und m wie in den Ansprüchen 1 und 2 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumchloracetat der β -Propiolacton mit einem Thioharnstoff der Formel



30 reagieren läßt.

15. Verwendung von Verbindungen der Formel



40 in der A eine Gruppe (A3), (A4), (A5) oder (A6), mit der in Anspruch 2 gegebenen Bedeutung ist, als oberflächenaktive Mittel.

45

50

55

60

65